

УДК 666.762.85: 66.094.3

А.М. Степанчук, В.Г. Матяшов,  
О.Ю. Кумуржи**ОКИСНЕННЯ ПЛАВЛЕНИХ КАРБІДІВ НА ПОВІТРІ****Вступ**

Тугоплавкі сполуки широко застосовуються у складі різних матеріалів, які працюють при підвищених температурах [1–3]. Високі температури можуть виникати локально при експлуатації матеріалів з тугоплавкими сполуками, таких, як зносостійкі футеровочні плити, інструментальні лезові матеріали, вільні і закріплені абразиви і багато інших. Крім того, при виготовленні виробів з тугоплавких сполук методами порошкової металургії важливим є вибір середовища спікання, яке відбувається при температурах 0,6–0,9 від температури його плавлення. Особливо актуальною є взаємодія тугоплавких сполук з навколишнім газовим середовищем при нанесенні покриттів з них або з матеріалів за їх участю газотермічними методами [4, 5]. Це значить, що для оптимізації умов виготовлення виробів і нанесення покриттів з матеріалів за участю тугоплавких сполук, а також для встановлення оптимальних умов їх експлуатації, актуальним стає дослідження їх взаємодії з навколишнім газовим середовищем, зокрема з повітрям. У більшості випадків при контакті з повітрям при підвищених температурах відбувається окиснення тугоплавких сполук [6, 7]. Найвні дані по поведінку тугоплавких сполук при окисненні переважно належать до зразків, одержаних традиційними методами порошкової металургії – пресуванням з подальшим спіканням або гарячим пресуванням [3]. Такі зразки мають пористість у межах 5–15 % і містять домішки, що можуть спотворювати істинну картину процесів, які відбуваються при окисненні тугоплавких сполук. У цьому відношенні більш перспективними об'єктами для з'ясування справжньої картини процесів, що відбуваються при окисненні, можуть бути зразки, одержані плавленням, які мають практично 100 %-ну густину і містять домішки в межах сотих часток відсотка [8].

**Постановка задачі**

Враховуючи, що літературні дані по поведінку тугоплавких сполук, особливо карбідів

перехідних металів IVa–Va підгрупи таблиці Менделєєва, при високих температурах на повітрі мають суперечливий характер, а про окиснення карбідних фаз в області їх гомогенності обмежені, доцільним є проведення дослідження процесів окиснення цих карбідних фаз з використанням вихідних матеріалів та застосування умов, які б мінімально спотворювали істинну картину процесів. У зв'язку з цим метою даної статті було дослідження процесів окиснення карбідних фаз титану, цирконію та ніобію в області їх гомогенності з використанням плавлених зразків. Передбачалось також проведення порівняльних досліджень процесів окиснення на зразках різного походження з метою впливу на ці процеси зеренної структури матеріалу та пористості.

**Результати експериментальних досліджень**

Для дослідження процесів окиснення карбідів титану, цирконію і ніобію в області їх гомогенності були використані зразки, одержані плавленням у дуговій печі за допомогою електродів, що витрачаються, під тиском газу в робочій камері за методикою, описаною в статті [14].

Для отримання зразків плавлених карбідів, максимально вільних від домішок кисню і азоту, як вихідні порошки карбідів для виготовлення електродів використовувались порошки, одержані синтезом з елементів у вакуумній печі, які, як відомо [10, 13], мають високий ступінь чистоти. Електроди виготовлялися методом пресування пластифікованої суміші в розбірних пресформах з подальшим спіканням.

Згідно з аналізом результатів статей [15, 16] для отримання карбідів, за складом близьких до заданих, плавлення карбідів в області їх гомогенності проводились при густині струму дуги 80–120, 140–180, 160–180 А/см<sup>2</sup> для карбідних фаз титану, цирконію та ніобію, відповідно. При цьому густина струму збільшувалась при зростанні вмісту вуглецю в карбідній фазі. Тиск газу в робочій камері становив 6–8 МПа. Швидкість охолодження розплаву і зливків з нього дорівнювала 20–25 град/хв. Такі умови плавлення забезпечували отримання зливків, в яких нема пор, макро- і мікротріщин, неоднорідностей за складом [10]. Типові мікроструктури плавлених карбідів наведено на рис. 1. Таким чином, було одержано зразки плавлених карбідів із складом, показаним у таблиці.

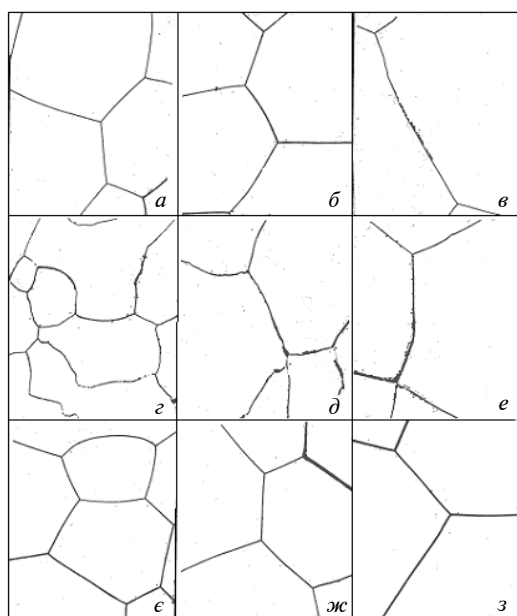


Рис. 1. Мікроструктура плавлених карбідів в області їх гомогенності: а –  $\text{TiC}_{0,99}$ ; б –  $\text{TiC}_{0,79}$ ; в –  $\text{TiC}_{0,71}$ ; г –  $\text{ZrC}_{0,98}$ ; д –  $\text{ZrC}_{0,69}$ ; е –  $\text{ZrC}_{0,61}$ ; є –  $\text{NbC}_{0,98}$ ; ж –  $\text{NbC}_{0,82}$ ; з –  $\text{NbC}_{0,76}$

Таблиця. Характеристики плавлених карбідів титану, цирконію і ніобію в області їх гомогенності

Фаза	Вміст елементів, %			Параметр ґратки, Å
	Me	C <sub>заг</sub>	C <sub>вільн</sub>	
$\text{TiC}_{0,98}$	79,9	20,08	0,17	4,3288
$\text{TiC}_{0,92}$	81,12	18,70	0,10	4,3287
$\text{TiC}_{0,79}$	83,45	16,50	0,05	4,3285
$\text{TiC}_{0,71}$	84,80	15,15	—	4,3232
$\text{TiC}_{0,61}$	86,62	13,30	0,05	4,3200
$\text{ZrC}_{0,96}$	88,40	11,55	0,15	4,6950
$\text{ZrC}_{0,91}$	89,15	10,8	0,10	4,6990
$\text{ZrC}_{0,80}$	90,46	9,50	—	4,6990
$\text{ZrC}_{0,73}$	91,2	8,90	—	4,6910
$\text{ZrC}_{0,69}$	91,4	8,50	0,17	4,6860
$\text{ZrC}_{0,61}$	92,4	7,50	0,12	4,6820
$\text{NbC}_{0,98}$	88,5	11,40	0,14	4,4606
$\text{NbC}_{0,91}$	89,43	10,50	—	4,4631
$\text{NbC}_{0,86}$	89,90	10,05	—	4,4672
$\text{NbC}_{0,82}$	90,4	9,70	—	4,4682
$\text{NbC}_{0,78}$	90,7	9,10	—	4,4460
$\text{NbC}_{0,76}$	90,9	8,90	—	4,4456

Дослідження процесів окиснення плавлених карбідів проводились на дериватографі G-1500D. Досліджувався вплив складу карбід-

ної фази, температури і часу ізотермічної витримки на зміну ваги (доважки) зразків і фазовий склад продуктів окиснення. Ступінь окиснення визначався за величиною доважки, збільшення якої свідчило про зростання ступеня окиснення. Результати досліджень показано на рис. 2–8.

**Карбід титану.** Графічна залежність величини доважки зразків при окисненні карбіду титану від вмісту в ньому зв'язаного вуглецю (рис. 2) свідчить, що при температурах 600–1000 °C має місце незначне окиснення всіх досліджуваних карбідних фаз. Із збільшенням температури до 1200 °C спостерігається зростання ступеня окиснення. При цьому він зростає із зменшенням вмісту вуглецю в карбідних фазах, і особливо для карбідних фаз із вмістом зв'язаного вуглецю, близьким до нижньої межі області гомогенності карбіду титану при їх окисненні за температури 1300 °C.

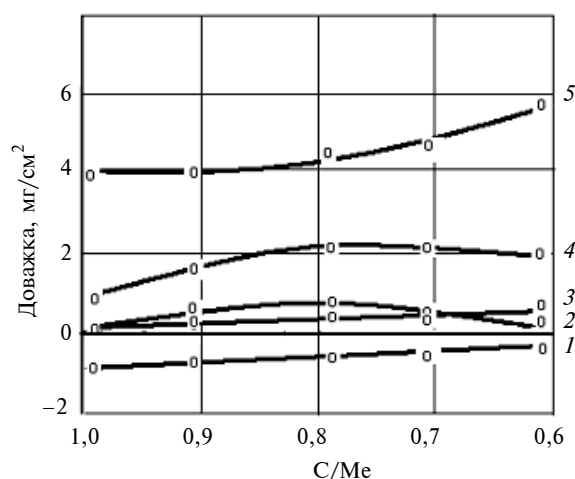


Рис. 2. Концентраційна залежність ступеня окиснення карбідів титану: 1 – 1000 °C, 1 год; 2 – 800 °C, 1 год; 3 – 600 °C, 1 год; 4 – 1200 °C, 1 год; 5 – 1200 °C, 3 год

На рис. 3 показано кінетичні криві окиснення карбіду титану в області гомогенності. Як видно з рис. 3, а, окиснення карбіду складу  $\text{TiC}_{0,98}$  при температурі 600 °C практично не відбувається, що може бути зумовлено утворенням захисного шару оксиду титану на поверхні зразків. З подальшим зростанням температури до 800 °C спостерігається деяке зменшення доважки зразків. Воно, ймовірно, може бути зумовлене взаємодією карбіду титану з киснем повітря з подальшим утворенням як оксидів титану, так і оксидів вуглецю, які переходять у газову фазу та сприяють зменшенню ваги зразків. При температурі 1000 °C процес окиснення

характеризується незначною швидкістю і втра-  
тою захисних властивостей окалини в часі.  
При температурі 1200 °С ступінь окиснення  
карбіду титану складу  $\text{TiC}_{0,98}$  різко зростає.

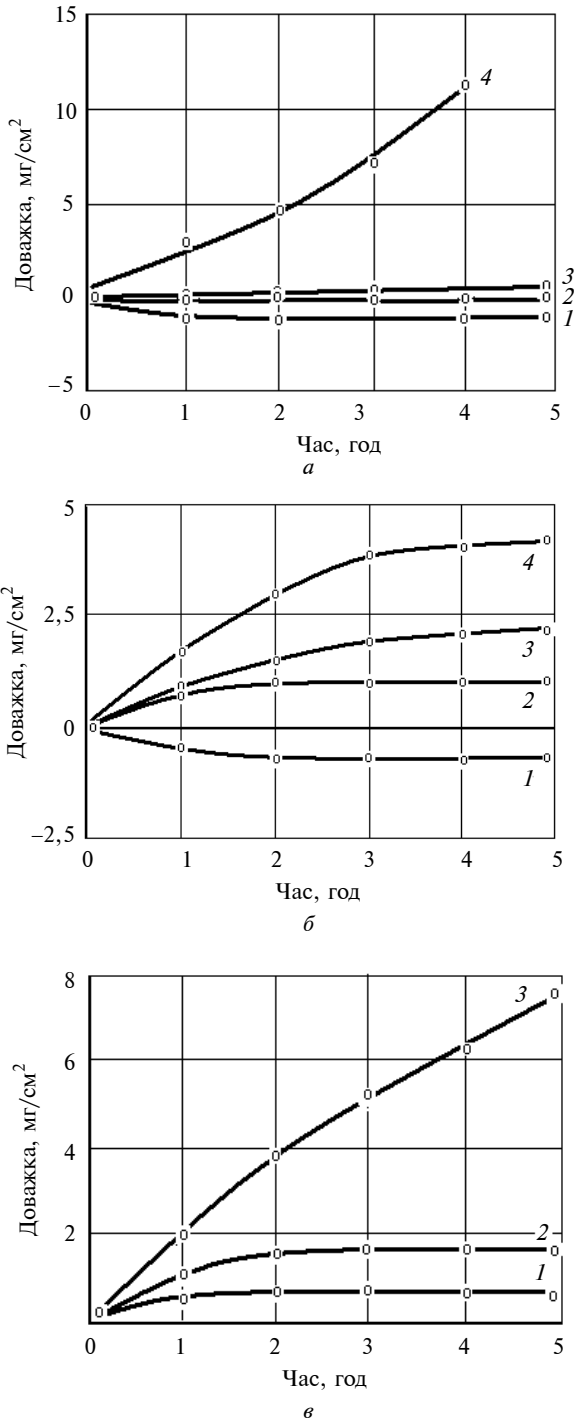


Рис. 3. Кінетичні криві окиснення карбідних фаз титану: а –  $\text{TiC}_{0,98}$  (1 – 800 °С; 2 – 600 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1200 °С); б –  $\text{TiC}_{0,79}$  (1 – 800 °С; 2 – 600 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1200 °С); в –  $\text{TiC}_{0,61}$  (1 – 800 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1200 °С)

На рис. 3, б показано кінетичні криві окис-  
нення фази карбіду титану складу  $\text{TiC}_{0,79}$  в ін-  
тервалі температур 600–1200 °С. Кінетичні за-  
лежності мають подібний вигляд, як і для випад-  
ку окиснення карбідної фази  $\text{TiC}_{0,98}$ , за винят-  
ком окиснення при температурі 1200 °С. Мен-  
ший ступінь окиснення карбідної фази  $\text{TiC}_{0,79}$ ,  
ніж  $\text{TiC}_{0,98}$  при цій температурі можливий зав-  
дяки переважанню процесу утворення захисних  
плівок оксиду титану над процесом газифікації  
вуглецю, що може бути зумовлено меншим йо-  
го вмістом у карбідній фазі.

Як видно з рис. 3, в, ступінь окиснення  
карбідної фази титану складу  $\text{TiC}_{0,61}$  в межах  
температур до 1000 °С незначний. Активно він  
починає окиснюватись за температур 1200 °С і  
вище. При цьому слід зазначити, що окиснен-  
ня при температурі 1200 °С відбувається інтен-  
сивніше, ніж карбідної фази  $\text{TiC}_{0,79}$  (рис. 3, б,  
крива 4).

Проведений рентгенофазовий аналіз про-  
дуктів окиснення показав, що при окисненні  
карбіду титану з різним вмістом зв'язаного вуг-  
лецю в інтервалі температур 800–1200 °С утво-  
рюється нова фаза –  $\text{TiO}_2$  (рутил). Продукти  
окиснення карбідів за температури 600 °С вмі-  
щують оксидну фазу в межах похибки вимірю-  
вання. Слід також зазначити деяку “розми-  
тість” інтерференційних ліній для карбідів, що  
може свідчити про утворення оксикарбідних  
фаз.

**Карбід цирконію.** Концентраційні залежності  
ступеня окиснення карбіду цирконію пока-  
зано на рис. 4. Видно, що ступінь окиснення  
карбіду цирконію збільшується із зменшенням

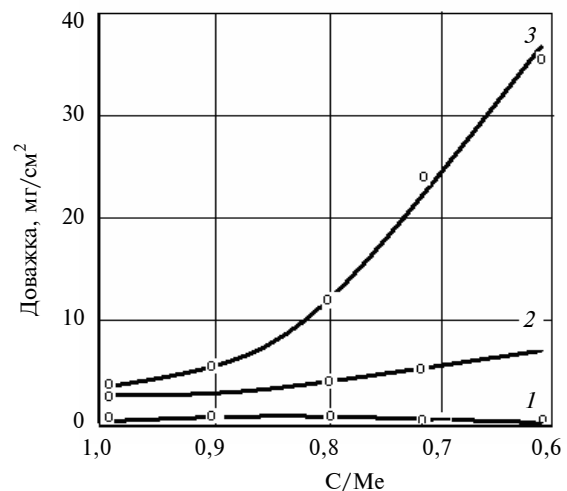


Рис. 4. Концентраційна залежність ступеня окиснення кар-  
біду цирконію протягом однієї години: 1 – 600 °С; 2 –  
800 °С; 3 – 1000 °С

вмісту зв'язаного вуглецю в ньому. При цьому ступінь окиснення збільшується при зростанні температури від 800 до 1200 °С. Уявне зменшення величини окиснення карбідної фази складу  $ZrC_{0,61}$  при температурі 600 °С зумовлене, ймовірно, переважанням процесу утворення газоподібних продуктів реакції над утворенням окалини. У всіх випадках ступінь окиснення карбідів цирконію вища за ступінь окиснення карбідів титану.

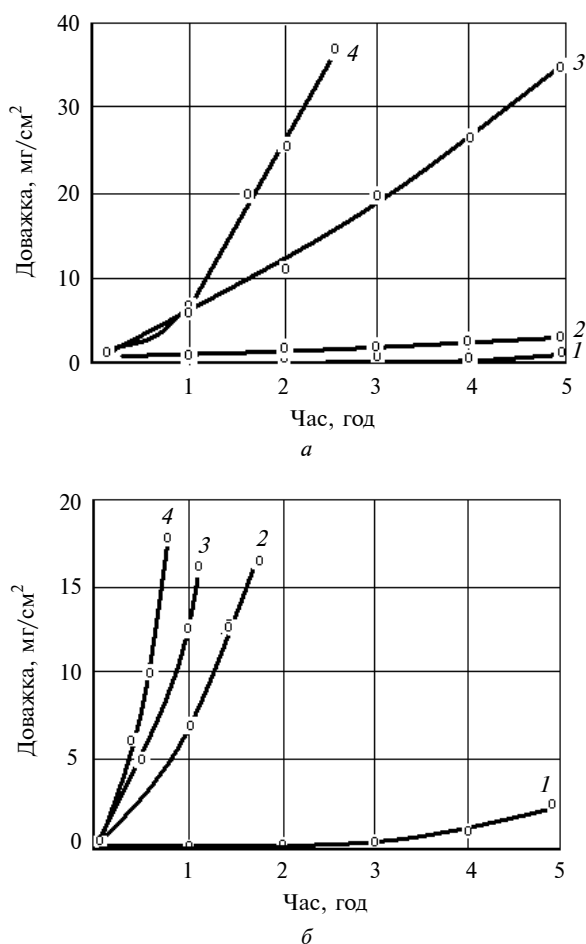


Рис. 5. Кінетичні криві окиснення карбідних фаз цирконію: а –  $ZrC_{0,96}$  (1 – 600 °С; 2 – 1200 °С; 3 – 800 °С; 4 – 1000 °С); б –  $ZrC_{0,61}$  (1 – 600 °С; 2 – 800 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1200 °С)

На рис. 5 зображено кінетичні криві окиснення карбиду цирконію в області його гомогенності, з яких видно, що окиснення при температурі 600 °С характеризується незначною доважкою зразків і різким зростанням її при температурі 800–1000 °С аж до повного руйнування зразка при досить великих витримках. У процесі окиснення зразки руйнуються: при

600 °С – за 5–6 год; при 800 °С – за 3–4 год; при 1000 °С – за 2–3 год; при 1200 °С – за 1–2 год (за винятком карбиду складу  $ZrC_{0,96}$ ).

Уявне зменшення ступеня окиснення карбиду цирконію складу  $ZrC_{0,96}$  (рис. 5, а, крива 2) при температурі 1200 °С може бути зумовлене тим, що за цих умов дифузія вуглецю через прошарок окалини до зовнішньої межі швидша, ніж дифузія кисню від зовнішньої межі до межі окалини–карбід. Тому зменшення ваги зразка внаслідок вигорання вуглецю переважає збільшення її через окиснення.

Рентгенівський фазовий аналіз продуктів окиснення карбідів цирконію всіх складів в області гомогенності показав, що у всіх випадках при всіх температурах утворюються моноклинна  $ZrO_2$  і кубічна  $ZrO_2$  фази.

**Карбід ніобію.** На рис. 6 зображено графік залежності доважки зразків при окисненні карбідних фаз ніобію від вмісту в них зв'язаного вуглецю. З рисунка видно, що загалом ступінь окиснення карбідних фаз ніобію збільшується при зменшенні вмісту в них зв'язаного вуглецю. При цьому ступінь окиснення карбідних фаз ніобію, при інших однакових умовах, більший, ніж у карбідів титану та цирконію. Виняток становить процес окиснення при температурі 1200 °С, коли ступінь окиснення карбиду ніобію складу  $NbC_{0,76}$  менший, ніж у карбідів з більшим вмістом вуглецю.

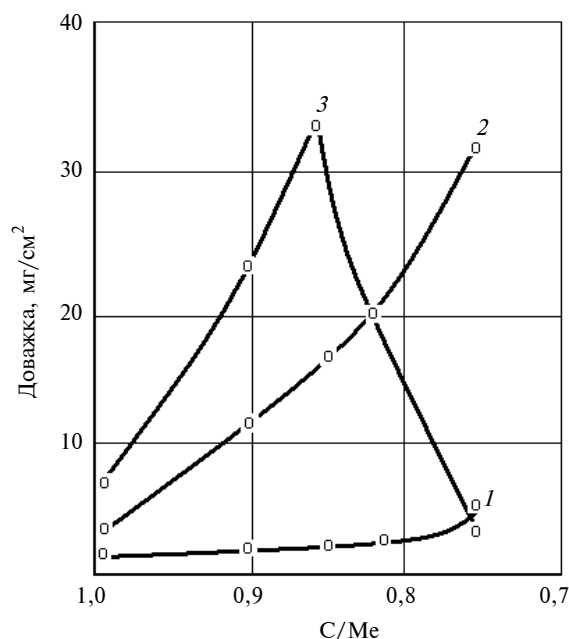


Рис. 6. Концентраційна залежність ступеня окиснення карбиду ніобію: 1 – 800 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1200 °С

На рис. 7 показано кінетичні залежності доважки при окисненні фаз карбіду ніобію в області гомогенності.

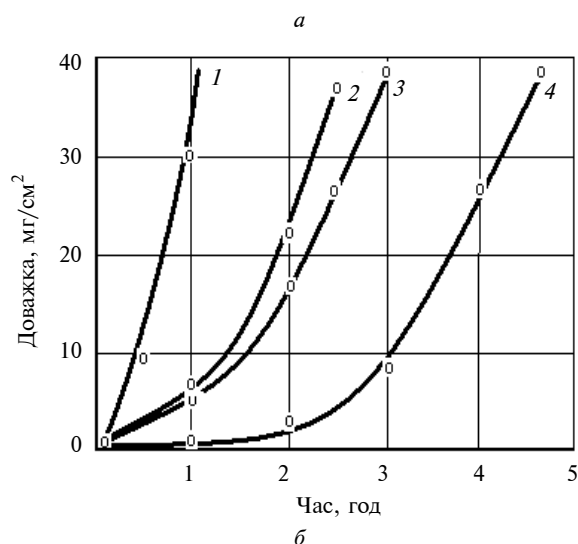
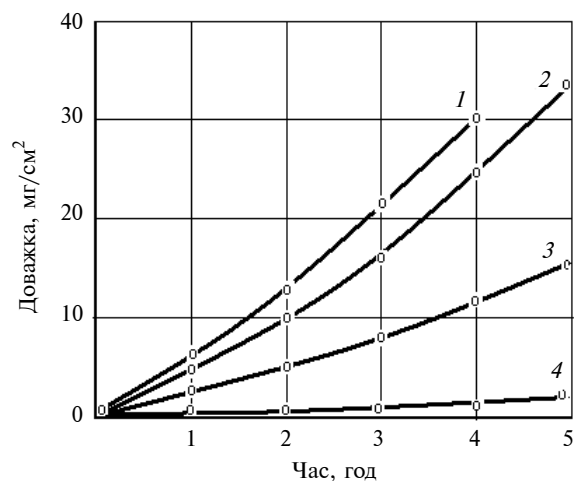


Рис. 7. Кінетичні криві окиснення карбідних фаз ніобію: а —  $\text{NbC}_{0.98}$  (1 — 800 °C; 2 — 1200 °C; 3 — 1000 °C; 4 — 600 °C); б —  $\text{NbC}_{0.76}$  (1 — 1000 °C; 2 — 800 °C; 3 — 1200 °C; 4 — 600 °C)

Як видно з рис. 6, процес окиснення карбіду ніобію за складом, близьким до стехіометричного, характеризується відносно незначною доважкою зразків при температурі 600 °C. Із збільшенням температури ступінь окиснення зростає і має найвищі значення при температурі 800 °C.

Процес окиснення карбідів ніобію з меншим вмістом зв'язаного вуглецю описується експоненційними залежностями доважка—час, що можна пояснити втратою окалини захисних властивостей і різким зростанням інтенсивності утворення окалини. Слід зазначити, що в

цьому випадку швидкість окиснення карбіду одного складу також зростає немонотонно із збільшенням температури окиснення (рис. 7, б).

Рентгенівський фазовий аналіз продуктів окиснення показує, що у випадку окиснення карбідів ніобію при температурі 600 і 800 °C утворюється тільки низькотемпературна фаза оксиду ніобію ( $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ), а при температурах 1000 і 1200 °C — низькотемпературна ( $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) і високотемпературна ( $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) фази.

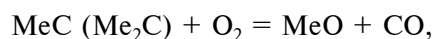
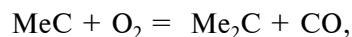
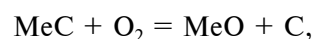
Слід зазначити, що процес окиснення при температурі 600 °C супроводжується повним руйнуванням зразка без наявності значних слідів окиснення. Останнє можна пояснити утворенням зародків нової фази більшого об'єму на межі зерен карбіду, що може призвести до розтріскування і руйнування зразка.

### Обговорення результатів

Механізм окиснення карбідів може визначатися впливом трьох чинників [17–19]: 1) наявністю вуглецю в процесі окиснення; 2) характером дефектної структури оксидів відповідних металів; 3) явищами на фазовій межі окалина—карбід.

На початковій стадії процесу окиснення при порівняно невисоких температурах і тривалих витримках (або високих температурах і короткочасних витримках) аналогічно тому, як це спостерігається для чистих металів IV–V груп [20], може мати місце розчинення кисню в ґратці карбіду з утворенням зони твердих розчинів — окискарбідних фаз. Із зростанням температури і, як наслідок, підвищенням межі розчинності кисню в карбіді в поверхневому шарі цього твердого розчину повинен (залежно від температури і типу карбіду) проходити наступний етап перебудови ґраток твердого розчину кисню в карбіді в ґратки нижчої хімічної сполуки. Утворення окискарбідних фаз слід розглядати як початкову стадію окиснення.

Перевага протікання тієї або іншої стадії взаємодії карбіду з киснем визначається термодинамікою взаємодії і передбачає такі три можливих типи реакцій:



поданих у порядку зменшення термодинамічної можливості їх протікання. Механізм окис-

нення карбідів дещо відмінний від механізму окиснення відповідних чистих металів у зв'язку з утворенням у процесі окиснення шару вуглецю на фазовій межі окалини—карбід з подальшою дифузією його через шар окалини до зовнішньої фазової межі окалини—кисень, де і утворюється  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ . При досить високих температурах утворення цих газів  $\text{CO}$  можливе і на фазовій межі окалини—карбід [17–19]. Останні дифундують через прошарок окалини, що зумовлює його розпушування і, тим самим, збільшення ступеня окиснення з підвищенням температури (див. рис. 2–7). Відхилення від вказаної закономірності у випадку окиснення карбідної фази  $\text{ZrC}_{0,96}$  (див. рис. 5, а) при температурі  $1200^\circ\text{C}$  слід пов'язувати з тим, що в цих умовах швидкість дифузії вуглецю через шар окалини до зовнішньої межі вища, ніж швидкість дифузії кисню до межі оксид—карбід. Завдяки цьому зменшення ваги зразка через вигорання вуглецю виявляється вищим, ніж збільшення приросту ваги зразка за рахунок утворення оксиду.

Відхилення від закономірності зростання приросту ваги з підвищенням температури для карбиду ніобію пов'язане з особливістю кристалографічної будови оксидів ніобію, що утворюються при окисненні. При окисненні карбиду ніобію утворюється оксид ніобію  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , який має більший питомий об'єм. Останнє зумовлює появу напруг у шарі окалини і його подальше розтріскування. Крім того, як було показано вище, утворення газоподібних продуктів окиснення за рахунок газифікації вуглецю також сприяє отриманню прошарку окалини, що розпушується та відшаровується, особливо при високих температурах. Крім того, особливостями окиснення карбиду ніобію, як і у випадку окиснення чистого ніобію, є фазові перетворення  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  в  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$  при температурах  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , а також можливе спікання окалини із зростанням температури. Останнє, вірогідно, сприяє деякому уповільненню швидкості процесу окиснення, що і відображається на кінетичних кривих окиснення.

Проаналізувавши різну стійкість проти окиснення карбідів титану, цирконію та ніобію, зазначимо важливу роль адгезії між шаром окалини і карбідом. З проблемою адгезії безпосередньо пов'язана когерентність ґраток на межі окалини—сполука. Хоча встановити когерентність неможливо в оксидах, утворених на полікристалічних зразках, наявність деяких еле-

ментів цієї властивості на межі розділу фаз створює передумови для формування перехідних шарів особливої структури, які визначають міцне зчеплення окалини з основою. Результати, одержані нами при окисненні карбідів, показують, що цей чинник значною мірою визначив їх стійкість до окиснення. Різна стійкість проти окиснення карбідів  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$  і  $\text{NbC}$  безпосередньо пов'язана з адгезійними властивостями на межі розділу фаз. У разі окиснення  $\text{TiC}$  утворюється фаза  $\text{TiO}$  і твердий розчин кисню в карбіді типу оксикарбиду  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , кристалічні ґратки яких є продовженням ґратки  $\text{TiC}$ . Це визначає високу стійкість проти окиснення карбиду титану. Деякою мірою це стосується і випадку окиснення карбідних фаз цирконію. Навпаки, відсутність таких шарів у разі окиснення  $\text{NbC}$  визначає досить низьке зчеплення окалини з карбідом в однотипній системі  $\text{Me}_2\text{O}_5\text{--MeC}$ , а отже, і низьку стійкість проти окиснення карбиду ніобію.

У [20] відзначається, що на процес окиснення значний вплив має величина міжзеренної поверхні та її чистота. У плавлених тугоплавких сполуках міжзеренна поверхня значно менша, ніж у спечених, що зумовлено їх практично 100 %-ною густиною, великим розміром зерен (див. рис. 1) та монокристалічністю [8]. Тому вони мають вищу стійкість проти окиснення, ніж карбіди, одержані традиційними методами порошкової металургії [18, 19] за рахунок зменшення поверхні активованої дифузії. Останнє підтверджується результатами проведених нами досліджень процесу окиснення плавленого карбиду титану з різним розміром зерен (рис. 8). Плавлені карбіди з середнім розміром зерен  $40\text{ мкм}$  отримували за рахунок збільшення швидкості охолодження розплаву карбиду до  $300\text{ град/хв}$  при його плавленні без підігріву розплаву. Більш крупнозерниста структура плавлених карбідів має місце при їх отриманні за режимами, наведеними в таблиці. Як видно з рис. 8, істотна різниця у стійкості до окиснення спостерігається на початкових стадіях, коли значний вплив мають дифузійні процеси по границях зерен. У подальшому різниця у швидкості окиснення карбідів титану з різною величиною зерен зменшується. Останнє може зумовлюватися тим, що на цьому етапі окиснення лімітуючою стадією процесу можуть бути дифузійні процеси доставки кисню до реакційної поверхні на межі окалини—карбід та відведення від неї продуктів реакції.

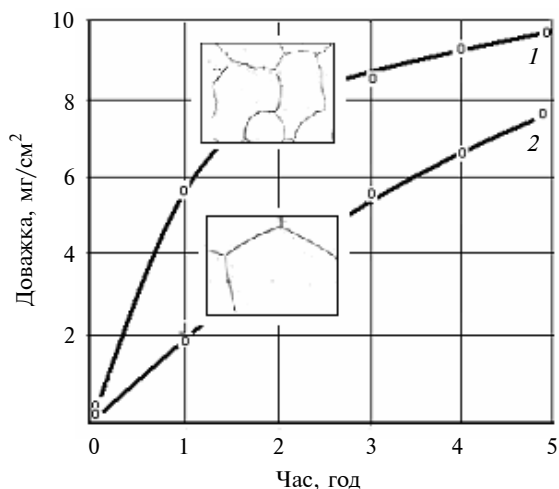


Рис. 8. Кінетичні криві окиснення плавного карбіду титану при температурі 1100 °С з розміром зерен: 1 – 40 мкм ; 2 – 360 мкм

Це підтверджується також тим, що на пізніших стадіях (3–5 год окиснення) швидкість окиснення карбіду титану з дрібнозернистою структурою менша, ніж карбіду титану з більшим розміром зерен, що зумовлюється більшою товщиною оксидного прошарку, який утворився на поверхні такого карбіду на початкових стадіях окиснення.

### Висновки

Вивчення стійкості проти окиснення карбідних фаз титану, цирконію та ніобію показу-

ло, що вона залежить від виду карбіду, а також вмісту в ньому вуглецю.

Встановлено, що для всіх карбідів із зменшенням вмісту вуглецю в межах області гомогенності ця стійкість зменшується. При цьому найбільшу стійкість проти окиснення при температурах 600–1200 °С мають карбідні фази титану, що спричинено утворенням стійких оксидних фаз, кристалічна решітка яких когерентна решітці карбіду. Низька стійкість проти окиснення на повітрі карбідних фаз ніобію зумовлена утворенням оксидних фаз, яке супроводжується кристалографічними та топографічними перетвореннями із зміною їх об'єму і, як наслідок, втратою захисних властивостей оксидних шарів, утворених при окисненні.

Показано, що стійкість проти окиснення на повітрі у плавних карбідів вища, ніж у спечених. Останнє зумовлено меншою міжзерною поверхнею в плавних карбідів та відсутністю в них пор і домішок.

У подальшому, з метою більш широкого використання тугоплавких сполук при розробці матеріалів багатоцільового призначення, актуальним є проведення досліджень з вивчення поведінки тугоплавких сполук в інших окиснювальних середовищах. Актуальним також є більш досконале вивчення впливу структури та пористості вихідних карбідів на їх поведінку в окиснювальних середовищах при високих температурах.

А.Н. Степанчук, В.Г. Матяшов, А.Ю. Кумуржи

### ОКИСЛЕНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ КАРБИДОВ НА ВОЗДУХЕ

Изучена стойкость против окисления на воздухе карбидных фаз титана, циркония и ниобия в интервале температур 600–1200 °С. Показано, что для всех карбидных фаз в пределах области гомогенности она уменьшается со снижением содержания углерода. Установлено, что наиболее стойкие против окисления на воздухе – карбидные фазы титана, что обусловлено образованием стойких оксидных поверхностных слоев, кристаллическая решетка которых является когерентной к решетке карбида. Отсутствие таких слоев при окислении карбидных фаз ниобия обу-

A.M. Stepanchuk, V.G. Matyashov, O.Ju. Kumurzhi

### OXIDATION OF CAST CARBIDES ON AIR

In this paper, we study the corrosion resistance on air of titan carbides, zirconium and niobium within the range of the temperatures 600–1200 °C. We reveal that titan carbides have the highest corrosion resistance, caused by the formation of proof oxide superficial layers, whose crystalline grate is coherent with the carbide grate. We also illustrate the comparative research results of oxidation of cast and sintered carbides. The melted carbides specimens have the highest corrosion resistance, caused by the smallest intergranular surface, the porosity absence and the least amount of admixtures.

словливает их низкую стойкость при окислении. Проведено сравнительное исследование окисления плавленных и спеченых карбидов. Плавленные карбиды имеют более высокую стойкость против окисления, что обусловлено меньшей межзеренной поверхностью у них, отсутствием пор и меньшим количеством примесей.

1. Косолапова Т.Я. Карбиды. — М.: Металлургия, 1968. — 300 с.
2. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений. — К.: Техніка, 1982. — 168 с.
3. Степанчук А.Н., Билык И.И., Бойко П.А. Технология порошковой металлургии. — К.: Выща шк. Головное изд-во, 1989. — 416 с.
4. Степанчук А.М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів та тугоплавких сполук. — К.: НТУУ "КПІ", 2006. — 354 с.
5. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Нитриды. — К.: Наук. думка, 1978. — 318 с.
6. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 376 с.
7. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.
8. Степанчук А.Н. Прочностные и абразивные свойства плавленных тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. статей / Под общ. ред. Н.В. Новикова. — К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — 344 с.
9. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. — М.: Металлургия, 1976. — 558 с.
10. Степанчук А.М. Про природу пористості литих тугоплавких сполук // Вісн. НТУУ "КПІ". — 2004. — № 5. — С. 61–67.
11. Адамовский А.А., Степанчук А.Н. Особенности шлифования титановых изделий кругами из карбида ниобия // Порошк. металлургия. — 1978. — № 4. — С. 24–26.
12. Степанчук А.М., Чеботарьова Р.Д., Баштан С.Ю. Коррозійноелектрохімічні властивості плавленого карбиду титану // Наукові нотатки ЛДТУ. — 2004. — № 15. — С. 287–295.
13. Степанчук А.Н., Шлюко В.Я. Получение и некоторые свойства плавленных карбидов // Вест. КПИ. Сер. Машиностроение. — 1970. — Вып. 7. — С. 116–120.
14. Степанчук А.Н., Шлюко В.Я. Установка для получения плавленных тугоплавких соединений // Порошк. металлургия. — 1969. — № 1. — С. 108–111.
15. Степанчук А.Н., Шлюко В.Я., Криворучко И.П. Технология получения отливок из карбидов титана, циркония и ниобия // Технология и организация производства. — 1971. — № 4. — С. 93–95.
16. Степанчук А.Н., Шлюко В.Я., Притуляк А.С. Получение плавленных карбидов титана, циркония и ниобия в области их гомогенности // Вест. КПИ. Сер. Машиностроение. — К.: Вища шк., 1975. — С. 153–156.
17. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. — К.: Наук. думка, 1981. — 192 с.
18. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов: Справочник / Под ред. И.Н. Францевича. — К.: Наук. думка, 1980. — 246 с.
19. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. — М.: Металлургия, 1978. — 108 с.
20. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. под ред. О.П. Колчина. — М.: Мир, 1969. — 392 с.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
17 лютого 2009 року